

(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 093 796 A1**

9

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
25.04.2001 Bulletin 2001/17

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **A61K 7/42**, A61K 7/40,  
A61K 7/02, A61K 7/06

(21) Numéro de dépôt: 00402808.0

(22) Date de dépôt: 11.10.2000

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: 22.10.1999 FR 9913220

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:  
• Candau, Didier  
91570 Bievres (FR)  
• Forestier, Serge  
77410 Claye Souilly (FR)  
• Plisson, Anne-Marie  
91800 Boussy saint Antoine (FR)

(74) Mandataire: Mischputen, Laurent  
L'OREAL-DPI  
6 rue Bertrand Sincholle  
92585 Cllichy Cédex (FR)

(54) **Emulsions contenant au moins un filtre uv organique insoluble et un polymere associatif**

(57) La présente invention a pour objet une émulsion cosmétique ou dermatologique, comportant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique insoluble dans ladite émulsion, sous forme micronisée dont la taille moyenne des particules varie de 0,01 à 2

µm, caractérisée par le fait qu'elle comprend en plus au moins un polymère associatif différent d'un C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>alkylpolyglucoside.

L'invention concerne également ses utilisations pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques pour la photoprotection de la peau ou des cheveux.

EP 1 093 796 A1

## EP 1 093 796 A1

## Description

[0001] La présente invention a pour objet une émulsion cosmétique ou dermatologique, comportant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique insoluble dans ladite émulsion, sous forme micronisée dont la taille moyenne des particules varie de 0,01 à 2  $\mu\text{m}$ , caractérisée par le fait qu'elle comprend en plus au moins un polymère associatif différent d'un  $\text{C}_8\text{-C}_{16}$ alkylpolyglucoside.

[0002] L'invention concerne également ses utilisations pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques pour la photoprotection de la peau ou des cheveux.

[0003] L'invention concerne également ses utilisations pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques pour la photoprotection de la peau ou des cheveux.

[0004] On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain, et que les rayons de longueurs d'onde plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

[0005] On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

[0006] De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

[0007] Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée grasse) ou eau-dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase grasse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou des nanopigments minéraux d'oxydes métalliques, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV). Dans de telles émulsions, les filtres hydrophiles sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse.

[0008] Les émulsions huile-dans-eau sont, d'une manière générale, plus appréciées par le consommateur que les émulsions eau-dans-huile, en raison notamment de leur toucher agréable (voisin de l'eau) et de leur présentation sous forme de lait ou de crème non gras ; cependant, elles perdent également plus facilement leur efficacité en protection UV dès lors qu'elles viennent en contact avec l'eau ; en effet, les filtres hydrophiles, ont tendance à disparaître à l'eau, par baignade en mer ou en piscine, sous la douche ou lors de la pratique de sports nautiques ; ainsi, les compositions solaires qui les contiennent, seuls ou associés aux filtres lipophiles, n'apportent plus la protection initiale recherchée dès lors que le substrat (peau ou cheveu) sur lequel elles ont été appliquées vient en contact avec l'eau.

[0009] On peut disposer de compositions antisolaires présentant une résistance à l'eau améliorée en mettant en oeuvre des émulsions eau-dans-huile. En effet, un filtre hydrophile est plus rémanent à l'eau au sein d'une émulsion eau-dans-huile qu'au sein d'une émulsion huile-dans-eau. Cependant, comme il a été indiqué plus haut, de telles compositions ne donnent pas encore entièrement satisfaction dans la mesure où elles laissent après application une impression de gras particulièrement désagréable pour l'utilisateur.

[0010] Ainsi, le besoin subsiste toujours quant à pouvoir disposer de compositions antisolaires apportant à la peau et/ou aux cheveux une protection solaire efficace, stable dans le temps et résistante à l'eau (rémanence à l'eau) et dont les performances cosmétiques seraient comparables à celles obtenues avec les émulsions huile/eau classiques.

[0011] La Demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue que des émulsions particulières contenant au moins un filtre UV organique insoluble sous forme micronisée dans les différentes phases de ces émulsions et au moins un polymère associatif permettaient non seulement d'obtenir des compositions antisolaires dont les performances cosmétiques étaient comparables à celles obtenues généralement avec une composition antisolaires classique sous forme d'émulsion huile/eau mais aussi présentaient une bonne stabilité ainsi qu'une rémanence à l'eau améliorée.

[0012] Ces découvertes sont à l'origine de la présente invention.

## EP 1 093 796 A1

- [0013] La présente invention a pour objet une émulsion cosmétique ou dermatologique, comportant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique insoluble dans ladite émulsion, sous forme micronisée dont la taille moyenne des particules varie de 0,01 à 2 µm, caractérisée par le fait qu'elle comprend en plus au moins un polymère associatif différent d'un C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>alkylpolyglucoside.
- 5 [0014] Par émulsion cosmétique ou dermatologique, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, on entend toute émulsion dont la phase aqueuse et la phase grasse sont constituées de substances cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables pour une application topique sur les matières kératiniques humaines incluant la peau, les cheveux, les cils, les sourcils, les lèvres, les ongles ou les muqueuses.
- 10 [0015] Par filtre UV organique insoluble, on entend, au sens de la présente invention, des filtres UV organiques insolubles dans les milieux cosmétiques généralement utilisés dans les formulations solaires et plus particulièrement dont la solubilité dans l'eau à 25°C est inférieure à 0,1 % en poids et dont la solubilité dans l'huile de paraffine à 25°C est inférieure à 1% en poids.
- [0016] Par système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV, on entend par tout système constitué d'un ou plusieurs composés organiques et/ou composés minéraux filtrant les radiations UVA et/ou UV-B.
- 15 [0017] Par polymère associatif, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, on entend tout polymère amphiphile comportant dans sa structure au moins une chaîne grasse et au moins une portion hydrophile.
- [0018] La présente invention a également pour objet l'utilisation de l'émulsion pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.
- 20 [0019] D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.
- [0020] Les filtres organiques insolubles selon l'invention se présentent sous forme micronisée. La taille moyenne des particules varie de 0,01 à 2µm et plus préférentiellement de 0,02 à 1,5 µm et plus particulièrement de 0,05 à 1,0 µm.
- 25 [0021] Les filtres organiques insolubles selon l'invention peuvent être amenés sous la forme particulière souhaitée par tout moyen ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation.
- [0022] Les filtres organiques insolubles selon l'invention sous forme micronisée, peuvent en particulier être obtenus par un procédé de broyage d'un filtre UV insoluble sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif approprié permettant d'améliorer la dispersion des particules ainsi obtenues dans les formulations cosmétiques.
- 30 [0023] Un exemple de procédé de micronisation de filtres organiques insolubles est décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 faisant partie intégrante de la description. L'appareil de broyage utilisé selon ces documents peut être un broyeur à jet, à billes, à vibration ou à marteau et de préférence un broyeur à haute vitesse d'agitation ou un broyeur à impact et plus particulièrement un broyeur à billes rotatives, un broyeur vibrant, à broyeur à tube ou un broyeur à tige.
- 35 [0024] Selon ce procédé particulier, on utilise à titre de tensio-actifs pour le broyage desdits filtres, les alkylpolyglucosides de structure C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> O(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>H dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) et varie de 1,4 à 1,6. Ils peuvent être choisis parmi des esters en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> d'un composé de structure C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> O(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>H et plus précisément un ester obtenu par réaction d'un acide carboxylique en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> tel que l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, sulfosuccinique, citrique ou tartrique avec une ou plusieurs fonctions OH libres sur l'unité glucoside (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>). Lesdits tensio-actifs sont utilisés en général à une concentration de allant de 1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids par rapport au filtre insoluble dans sa forme micronisée.
- 40 [0025] Les polymères associatifs conformes à la présente invention peuvent être anioniques, non-ioniques ou cationiques ou amphotères.
- 45 [0026] Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



- 55 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré selon la présente invention est un motif dans lequel R' désigne H, n

## EP 1 093 796 A1

est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

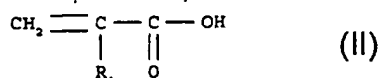
[0027] Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

[0028] Parmi ces polymères anioniques associatifs, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

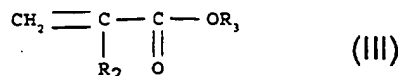
[0029] Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylque (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

[0030] Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer également les polymères anioniques comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

[0031] De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle, R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante



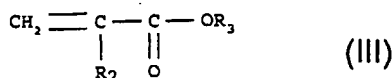
dans laquelle, R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

[0032] Des esters d'alkyles (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle.

[0033] Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

[0034] Parmi ce type de polymères anioniques associatifs, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
- (ii) un ester de formule (III) suivante :



dans laquelle R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le

## EP 1 093 796 A1

méthylène-bis-acrylamide.

[0035] Parmi ce type de polymères anioniques associatifs, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$  (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$  (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

[0036] Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBO-POL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX.

[0037] Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer également les terpolymères d'anhydride maléique/a-oléfine en  $C_{30}$ - $C_{38}$ /maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/a-oléfine en  $C_{30}$ - $C_{38}$ /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

[0038] Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer également les terpolymères acryliques comprenant :

- (a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique
- (b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a)
- (c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3 à savoir un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl isocyanate d'alcool bénylène éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

[0039] Les polymères associatifs non-ioniques, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ; on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en  $C_8$ - $C_{22}$ , comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en  $C_{16}$ ) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,
- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en  $C_{22}$ ) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en  $C_{14}$ ) et RE205-1 (chaîne alkyle en  $C_{20}$ ) vendus par la société RHONE POULENC.

(3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ; on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthylé vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

(6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate

## EP 1 093 796 A1

de lauryle.

[0040] De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de  $C_6$  à  $C_{30}$  atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées peuvent être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

[0041] Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

[0042] De préférence, les polyéthers polyuréthanes non-ioniques associatifs sont des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. En polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

[0043] Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques associatifs, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées par d'autres liaisons chimiques aux séquences lipophiles.

[0044] A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques associatifs utilisables dans l'invention, on peut citer le polymère  $C_{16}$ -OE<sub>120</sub>- $C_{16}$  vendu par la société SERVO DELDEN (sous le nom SER-AD FX1100, molécule à fonction uréthane et poids moléculaire moyen en poids de 1300), OE étant un motif oxyéthyléné. Comme polymère associatif, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore le Rhéolate 208, 204 ou 212 ; ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société RHOM & HAAS.

[0045] On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en  $C_{12-14}$  et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en  $C_{18}$  de chez AKZO.

[0046] Le produit DW 1206B de chez RHOM & HAAS à chaîne alkyle en  $C_{20}$  et à liaison uréthane, vendu à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

[0047] On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le SER-AD FX1010 et le SER-AD 1035 vendus par la société HULS, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J.

[0048] Les polyuréthanes utilisables dans l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

[0049] Les polymères associatifs cationiques utilisés dans la présente invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés.

[0050] Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

[0051] Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné(20)).

[0052] Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

[0053] On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en  $C_8$ - $C_{30}$ , les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en  $C_{12}$ ) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en  $C_{18}$ ) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en  $C_{12}$ ) et CRODACEL QS (alkyle en  $C_{18}$ ) commercialisés par la société CRODA.

[0054] Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781- 121B ou 9492-103 de la société NATIONAL STARCH.

[0055] Parmi les polymères amphotères associatifs de l'invention, on peut citer les polymères amphotères, réticulés ou non réticulés, branchés ou non branchés, susceptibles d'être obtenus par la copolymérisation

1) d'au moins un monomère de formule (IVa) ou (IVb):



## EP 1 093 796 A1

par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide méthyl-2 crotonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropane sulfonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (V) est l'acide acrylique.

[0059] Les monomères de formule (VI) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué des acrylates ou méthacrylate d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> et plus particulièrement en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

[0060] L'agent de réticulation ou de branchement est de préférence choisi parmi le N,N'-méthylène bis-acrylamide, le chlorure de triallyl méthyl ammonium, le méthacrylate d'allyle, le n-méthylolacrylamide, les diméthacrylate de polyéthylène glycols, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,6-hexanediol et l'allyl sucrose.

[0061] Les polymères selon l'invention peuvent également contenir d'autre monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

[0062] Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques dans ces polymères amphotères est de préférence égal à environ 1.

[0063] Les poids moléculaires moyen en poids des polymères amphotères associatifs, présentent une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 500, de préférence comprise entre 10000 et 10000000 et encore plus préférentiellement entre 100000 et 8000000.

[0064] De préférence les polymères amphotères associatifs de l'invention contiennent de 1 à 99 moles %, plus préférentiellement de 20 à 95 moles% et encore plus préférentiellement de 25 à 75 moles % de composé(s) de formule (IVa) ou (IVb). Ils contiennent aussi de préférence de 1 à 80 moles %, plus préférentiellement de 5 à 80 moles% et encore plus préférentiellement de 25 à 75 moles% de composé(s) de formule (V). La teneur en composé (s) de formule (VI) est de préférence comprise entre 0,1 et 70 moles%, plus préférentiellement entre 1 à 50 moles% et encore plus préférentiellement entre 1 à 10 moles%. L'agent de réticulation ou de branchement lorsqu'il est présent est de préférence compris entre 0,0001 et 1 mole% et plus préférentiellement encore entre 0,0001 et 0,1 mole%.

[0065] De préférence le rapport molaire entre le ou les composés de formules (IVa) ou (IVb) et le ou les composés de formule (V) varie de 20 :80 à 95 :5 et plus préférentiellement de 25 :75 à 75 :25.

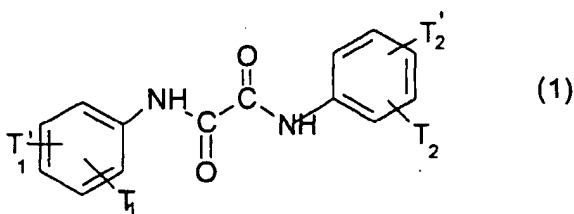
[0066] Les polymères amphotères associatifs selon l'invention sont par exemple décrits dans la demande de brevet WO9844012.

[0067] Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les copolymères acide acrylique/chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium/ méthacrylate de stéaryle.

[0068] Selon une forme particulière de l'invention, le ou les polymères associatifs jouent le rôle d'émulsionnant de la phase huileuse dans la phase aqueuse. Lorsque le polymère associatif est utilisé comme seul émulsionnant, il est très avantageusement présent en quantité allant de 0,1 à 20 % du poids total de la composition, de préférence en une quantité allant de 0,5 à 10 %.

[0069] Les filtres UV organiques insolubles conformes à l'invention peuvent être choisis notamment parmi les filtres UV organiques du type oxanilide, du type triazine, du type triazole, du type amide vinylique, du type cinnamide.

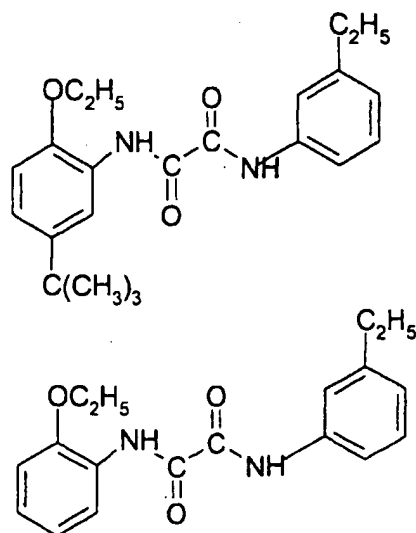
[0070] Parmi les filtres UV du type oxanilide conformes à l'invention, on peut citer ceux répondant à la structure :



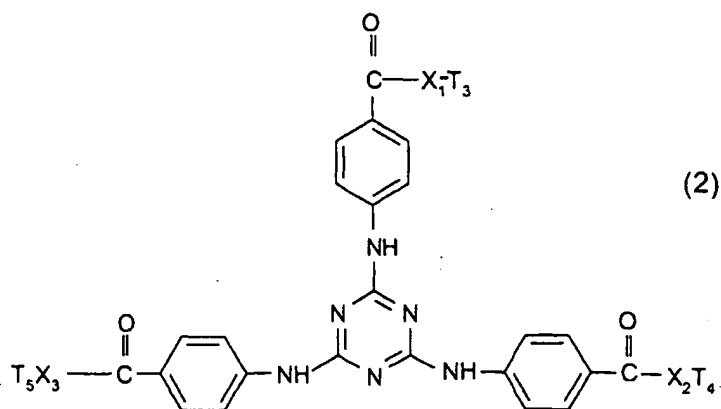
dans laquelle T<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> et T<sub>2</sub> désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Ces composés sont décrits dans la demande de brevet WO95/22959.

[0071] A titre d'exemples, on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 315 et TINUVIN 312 vendus par la Société CIBA-GEIGY et respectivement de structure :

## EP 1 093 796 A1



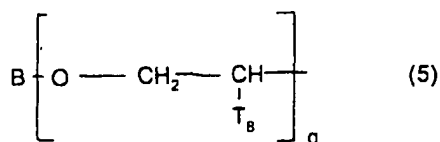
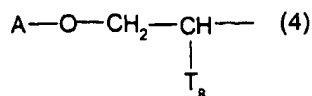
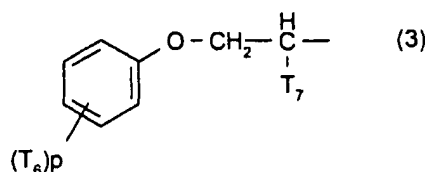
[0072] Les dérivés de 1,3,5-triazine conformes à l'invention préférentiels répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle :

- $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ , identiques ou différents, représentent l'oxygène ou un radical -NZ-;
- les radicaux Z, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$ , linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;
- $T_3$ ,  $T_4$  et  $T_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou hydroxyalkyle ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_{18}$  un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé ; un radical de formule (3), (4) ou (5) suivantes :

## EP 1 093 796 A1



dans lesquelles :

- $\text{T}_6$  est l'hydrogène ou un radical méthyle ;
- $\text{T}_7$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_9$  ;
- $p$  est un nombre entier allant de 0 à 3 ;
- $q$  est un nombre entier allant de 1 à 10 ;
- $\text{A}$  est un radical alkyle en  $\text{C}_4\text{-C}_8$  ou un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_8$  ;
- $\text{B}$  est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  ; un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_8$  ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;
- $\text{T}_8$  est l'hydrogène ou un radical méthyle ;

**[0073]** Une première famille préférée de dérivés de 1,3,5-triazine est celle, notamment décrite dans le document EP-A-0517104 (dont les enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de référence dans la présente description) des 1,3,5-triazines répondant à la formule (2) ci-dessus et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  et  $\text{X}_3$  sont identiques et représentent l'oxygène ;
- $\text{T}_3$  est choisi parmi : un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ; un radical de formule (2), (3) ou (4) ci-dessus dans lesquelles :
- $\text{B}$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;
- $\text{T}_8$  est le radical méthyle ;
- $\text{T}_4$  et  $\text{T}_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène ; un métal alcalin ; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou hydroxyalkyle ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ; un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ; un radical de formule (3), (4) ou (5) ci-dessus dans lesquelles :
- $\text{B}$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;
- $\text{T}_8$  est le radical méthyle.

**[0074]** Une deuxième famille préférée de dérivés de 1,3,5-triazine selon l'invention est celle, notamment décrite dans le document EP-A-0570838 (dont les enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de référence dans la présente description) des 1,3,5-triazines répondant à la formule (2) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- $\text{X}_1$  est l'oxygène ;  $\text{X}_2$  est le radical  $\text{-NH-}$  ou l'oxygène ;

## EP 1 093 796 A1

- $X_3$  est le radical -NH- ;
- $T_5$  est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$  ;
- $T_3$  est choisi parmi : l'hydrogène ; un métal alcalin ; un radical ammonium ; un radical de formule (5) ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$  ;
- si  $X_2$  est le radical -NH-, alors  $T_4$  est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$  ;
- si  $X_2$  est l'oxygène, alors  $T_4$  est choisi parmi l'hydrogène ; un métal alcalin ; un radical ammonium ; un radical de formule (5) ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ .

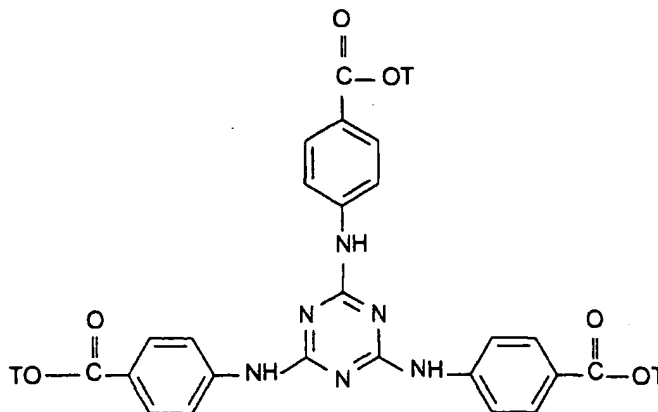
**[0075]** Une troisième famille préférée de dérivés de 1,3,5-triazine selon l'invention est celle, notamment décrite dans le document EP-A-0796851 dont les enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de référence dans la présente description) des 1,3,5-triazines répondant à la formule (2) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  désignent simultanément -NZ- ;
- les radicaux Z, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- $T_3$ ,  $T_4$  et  $T_5$ , identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical Z.

**[0076]** Ces filtres UV organiques du type triazine sont décrits dans les brevets US4617390, EP517104, EP570838, EP796851 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

**[0077]** Parmi ces filtres UV du type triazine de formule (2), on citera plus particulièrement :

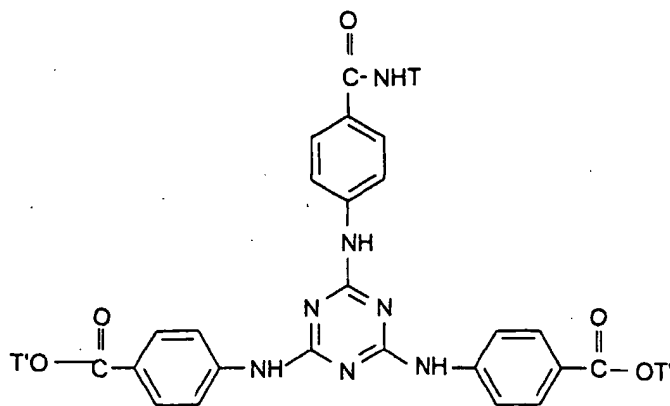
- la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazine qui est un filtre connu en soi, actif dans l'UV-B, se présentant sous une forme solide, et qui est vendu notamment sous la dénomination commerciale de "UVINUL T150" par la Société BASF. Ce produit répond à la formule suivante :



dans laquelle T désigne un radical 2-éthylhexyle ;

- la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine, de structure suivante :

## EP 1 093 796 A1



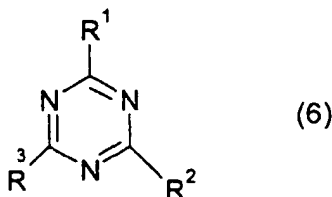
dans laquelle T' désigne un radical 2-éthylhexyle et T désigne un radical tert-butyle.

[0078] Parmi les filtres UV insolubles du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmalonates et/ou phenylcyanoacrylates tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0790243 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

[0079] Parmi ces filtres UV du type triazine, on citera plus particulièrement les composés suivants :

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α-cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

[0080] Parmi les filtres UV insolubles du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner ceux répondant à la formule (6) suivante :



dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, indépendamment, sont phenyle, phenoxy, pyrrolo, dans lesquels les phenyle, phenoxy, pyrrolo sont éventuellement substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyle ou alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>carboxyalkyle, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>cycloalkyle, un groupe méthylidènecamphre, un groupe -(CH=CH)<sub>n</sub>(CO)-OR<sub>4</sub>, avec R<sub>4</sub> soit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyle soit cinnamyle, et n vaut 0 ou 1.

[0081] Ces composés sont décrits dans WO 97/03642, GB 2286774, EP-743309, WO 98/22447, GB 2319523 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

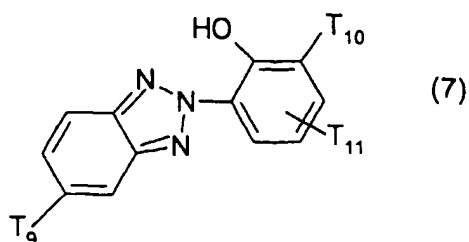
[0082] Parmi les filtres UV insolubles du type triazine conformes à l'invention, on peut encore mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles tels que ceux décrits dans la demande WO98/25922 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

[0083] Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement :

- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

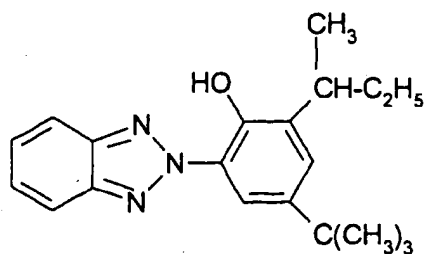
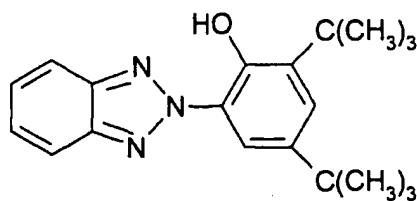
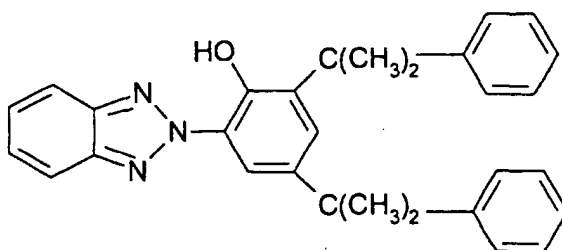
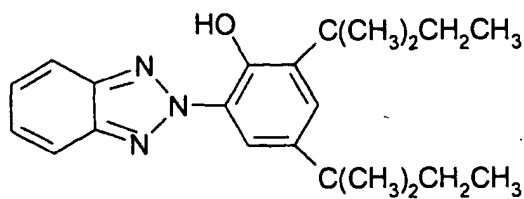
[0084] Parmi les filtres UV organiques du type triazole conformes à l'invention, on peut citer ceux de formule suivante (7) tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :

## EP 1 093 796 A1



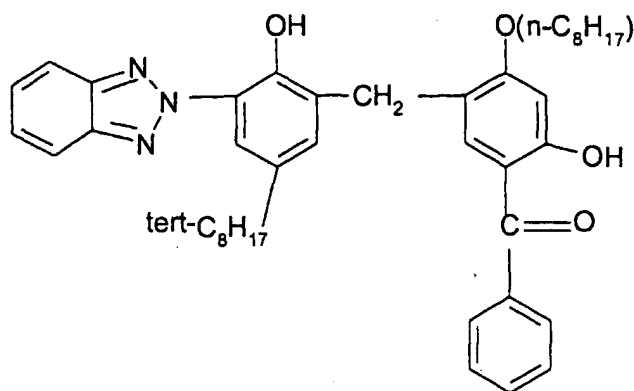
dans laquelle  $T_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  ;  $T_{10}$  et  $T_{11}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  éventuellement substitué par un phényle.

[0085] A titre d'exemple de composés de formule (7), on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 328 , 320, 234 et 350 de la Société CIBA-GEIGY de structure suivante :

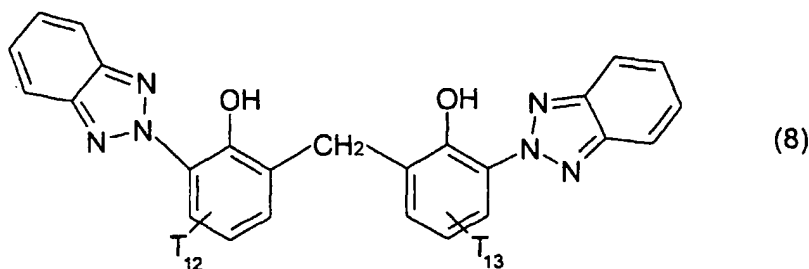


## EP 1 093 796 A1

[0086] Parmi les filtres UV organiques du type triazole conformes à l'invention, on peut citer les composés tels que décrits dans les brevets US 5 687 521, US 5 687 521, US 5 373 037, US 5 362 881 et en particulier le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphénylméthane vendu sous le nom MIXXIM PB30 par la société FAIRMOUNT CHEMICAL de structure :



[0087] Parmi les filtres UV organiques du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :

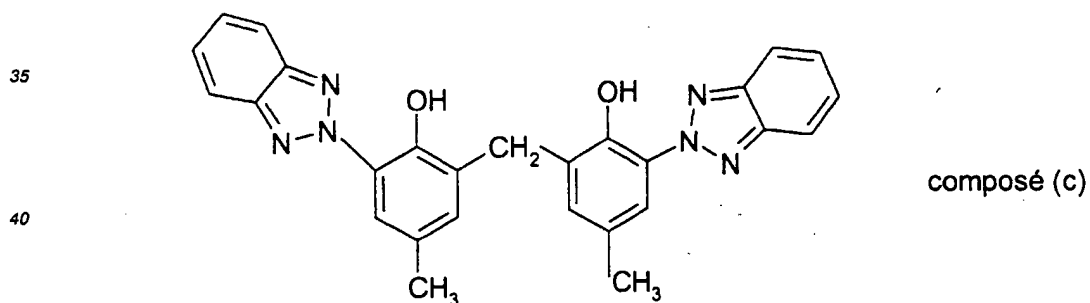
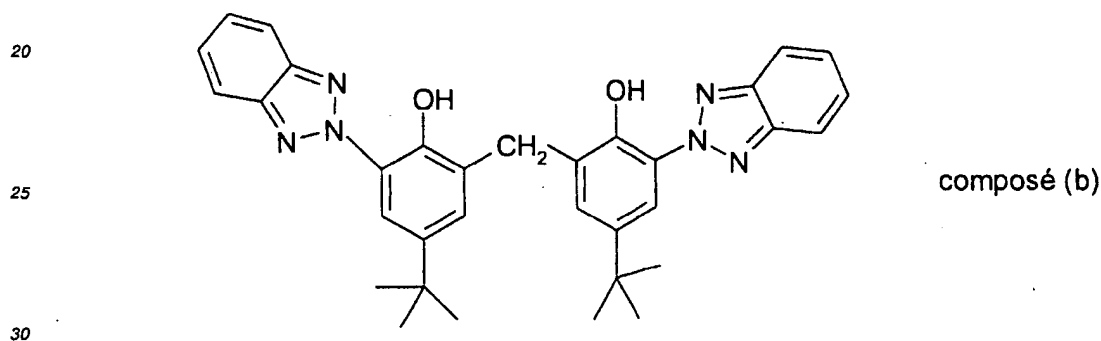
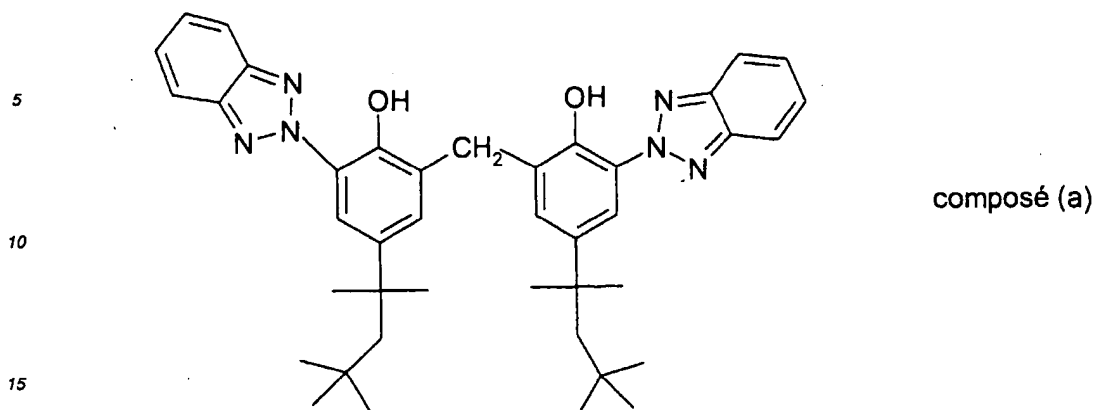


dans laquelle les radicaux  $T_{12}$  et  $T_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  ou un reste aryle. Ces composés sont connus en soi et décrits dans les demandes US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 et EP-A-893 119 (faisant partie intégrante de la description).

[0088] Dans la formule (8) définie ci-dessus : les groupes alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$  peuvent être linéaires ou ramifiés et sont par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, tert-octyle, n-amyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, iso-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, ou octadécyle ; les groupes cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  sont par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ; les groupes aryle sont par exemple phényle, benzyle.

[0089] Parmi les composés de formule (8), on préfère plus particulièrement ceux de structure suivante :

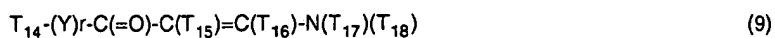
## EP 1 093 796 A1



[0090] Le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] est vendu sous le nom MIXXIM BB/100 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL. Il est vendu sous forme micronisée sous le nom de TINOSORB M par la Société CIBA GEIGY.

[0091] Le composé (c) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phénol] est vendu sous le nom MIXXIM BB/200 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL.

[0092] Parmi les filtres organiques du type amide vinylique conformes à l'invention, on peut citer par exemple les composés de formules suivante qui sont décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :



dans laquelle  $T_{14}$  est un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , de préférence en  $C_1-C_5$  ou un groupe phényle éventuellement subs-

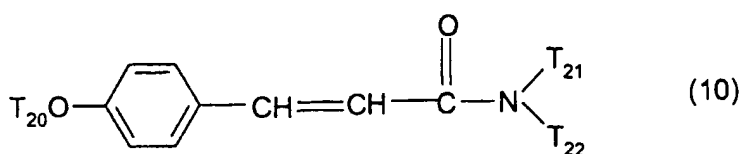
## EP 1 093 796 A1

titué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, ou un groupe -C(=O)-OT<sub>19</sub> où T<sub>19</sub> est un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; T<sub>15</sub>, T<sub>16</sub>, T<sub>17</sub> et T<sub>18</sub> identiques ou différents désignent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ou un atome d'hydrogène; Y est N ou O et r vaut 0 ou 1.

[0093] Parmi ces composés, on citera plus particulièrement :

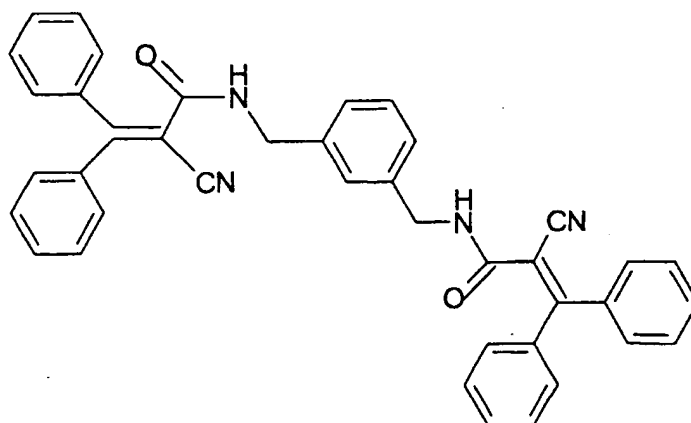
- la 4-octylamino-3-pentèn-2-one ;
- l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ;
- la 3-octylamino-1-phényl-2-buten-1-one
- la 3-dodecylamino-1-phényl-2-buten-1-one.

[0094] Parmi les filtres organiques insolubles du type cinnamamide, on peut citer également les composés tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) et répondant à la structure suivante :



dans laquelle OT<sub>20</sub> est un radical hydroxy ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence méthoxy ou éthoxy; T<sub>21</sub> est hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence méthyle ou éthyle; T<sub>22</sub> est un groupe -(CONH)s-phényle ou s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, ou un groupe -C(=O)-OT<sub>23</sub> où T<sub>23</sub> est un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et plus préférentiellement T<sub>23</sub> est un groupe phényle, 4-méthoxy-phényle ou phénylaminocarbonyle.

[0095] On peut également citer les dimères cinnamamides tels que ceux décrits dans le brevet US 5888481 comme par exemple le composé de structure :



[0096] Une autre famille particulière de filtres organiques insolubles conformes à l'invention sont les sels de métaux polyvalents (par exemple Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> ou Zr<sup>4+</sup>) de filtres organiques sulfoniques ou carboxyliques tels que les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre tels que ceux décrits dans la demande FR-A 2 639 347; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzimidazole tels que ceux décrits dans la demande EP-A-893 119; les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique tels que ceux décrits dans la demande JP-87 166 517.

[0097] On peut également citer les complexes de métaux ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B tels que décrits dans les demandes de brevet WO93/10753, WO93/11095 et WO95/05150.

[0098] Le ou les filtres organiques insolubles micronisés selon l'invention sont généralement présents dans les com-

## EP 1 093 796 A1

positions filtrantes selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 15 % en poids environ, et de préférence entre 0,2 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

[0099] Un autre objet de l'invention consiste en des compositions cosmétiques ou dermatologiques caractérisées par le fait qu'elle comprennent au moins une émulsion telle que définie précédemment.

[0100] Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), solubles dans au moins l'une des phases des compositions. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP 933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande DE 198 55 649 ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazolyne tels que décrits dans les brevets EP-A-0669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665.

[0101] Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, solubles dans au moins l'une des phases des compositions, on peut citer :

l'acide p-aminobenzoïque,

le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),

le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,

le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné

le p-aminobenzoate de glycérol,

le salicylate d'homomenthyle,

le salicylate de 2-éthylhexyle,

le salicylate de triéthanolamine,

le salicylate de 4-isopropylbenzyle,

le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,

le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,

le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle,

le diisopropyl cinnamate de méthyle,

le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,

le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,

l'antranilate de menthyle,

le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,

l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,

l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,

le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-bornan-2-on-méthylsulfate,

le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,

le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,

le 2,4-dihydroxybenzophénone,

le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,

le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,

le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,

le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,

l'acide  $\alpha$ -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels solubles

le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels solubles,

le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,

le 3-benzylidène-d,l-camphre,

l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles,

l'acide urocannique,

la 2,4-bis [[4-2-éthyl-hexyloxy]]-2-hydroxy-phenyl-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;

le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl-acrylamide,

l'acide 1,4-bisbenzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles.

les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate

les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole tel que le Drometrizole Trisiloxane.

[0102] Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

## EP 1 093 796 A1

[0103] Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

[0104] Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaire sous forme d'émulsions.

[0105] Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

[0106] Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

[0107] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la rémanence à l'eau, la stabilité, attachées intrinsèquement aux émulsions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0108] Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

[0109] Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

[0110] Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

[0111] La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

[0112] Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

[0113] Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampoing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampoing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

[0114] Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

[0115] A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

[0116] Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'une émulsion selon l'invention pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

[0117] Un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'un polymère associatif tel que défini précéd-

## EP 1 093 796 A1

demment pour la fabrication d'une émulsion cosmétique ou dermatologique photoprotectrice contenant au moins un filtre UV organique insoluble dans ladite émulsion, dans le but d'augmenter la résistance à l'eau de son pouvoir filtrant (rémanence à l'eau).

[0118] Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

### EXEMPLES

[0119]

10	<b>COMPOSITION</b>	<b>EX 1</b>
	Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2g
	Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1g
15	Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2g
	Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5g
	Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN - WITCO)	8g
20	Triéthanolamine	0.5g
	Copolymère vinylpyrrolidone/Eicosène (ANTARON V220 - ISP)	2g
	4-tert-butyl-4'-méthoxy dibenzoylméthane (PARSOL 1789-HOFFMANN LAROCHE)	1.5g
	Octocrylène (UVINUL N539-BASF)	8g
25	Oxyde de titane (TITANIUM DIOXYDE MT-100 TV TAYCA)	3g
	Méthylène bis-(tétraméthylbutyl hydroxyphényl benzotriazole) sous forme insoluble micronisée vendue sous le nom TINOSORB M par CIBA GEIGY- Taille moyenne de particule 0,15-0,2 µm	4g
	Propylène glycol	4g
30	Glycérine	4g
	Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (MEXORYL SX-CHIMEX)	1g
	EDTA	0.1g
35	Acide polyacrylique (Synthalen K - 3V)	0.3g
	Triéthanolamine	qs pH :7
	Conservateurs	qs
40	Eau déminéralisée qsp	100g

	<b>COMPOSITION</b>	<b>EX 2</b>
45	Mélange mono /distéarate de glycérol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	1.5g
	Alcool Cétylique	1g
	Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2g
50	Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5g
	Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN - WITCO)	8g
	Triéthanolamine	0.5g
	4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (PARSOL 1789-HOFFMANN LAROCHE)	1g
55	Octocrylène (UVINUL N539-BASF)	5g
	Oxyde de titane (TITANIUM DIOXYDE MT-100 TV TAYCA)	2g

## EP 1 093 796 A1

(suite)

COMPOSITION	EX 2
Méthylène bis-(tétraméthylbutyl hydroxyphényl benzotriazole) sous forme insoluble micronisée vendue sous le nom TINOSORB M par CIBA GEIGY- Taille moyenne de particule 0,15-0,2 µm	5g
Propylène glycol	4g
Glycérine	4g
Acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique-sel de sodium	1g
Copolymère acide acrylique / Acrylate d'alkyle C <sub>10</sub> /C <sub>30</sub> (PEMULEN TR1-GOODRICH)	0.3g
Triéthanolamine	qs pH :7
Conservateurs	qs
EDTA	0.1
Eau déminéralisée qsp	100g

COMPOSITION	EX 3
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	1.5g
Alcool Cétylique	1g
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2g
Poly diméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5g
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	6g
Triéthanolamine	0.5g
Octylméthoxycinnamate (PARSOL MCX-HOFFMANN LAROCHE)	5g
2,4-bis[[4-2-éthyl-hexyloxy]]-2-hydroxy]-phényl]-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine	3
Méthylène bis-(tétraméthylbutyl hydroxyphényl benzotriazole) sous forme insoluble micronisée vendue sous le nom TINOSORB M par CIBA GEIGY- Taille moyenne de particule 0,15-0,2 µm	5g
Propylène glycol	4g
Glycérine	4g
Copolymère hexaméthyl diisocyanate/polyéthylèneglycol à terminaison alpha,oméga stéaryl polyoxyéthyléné (SER-AD FX1100 (SERVO-DELDEN)	0.5g
Acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique-sel de sodium	0.5g
Triéthanolamine	qs pH :7
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100g

## Revendications

- Emulsion cosmétique ou dermatologique comportant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique insoluble dans ladite émulsion, sous forme micronisée dont la taille moyenne des particules varie de 0,01 à 2 µm , caractérisée par le fait qu'elle comporte en plus au moins un polymère associatif différent d'un C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>alkylpolyglucoside.
- Emulsion selon la revendication 1, où le polymère associatif est anionique, non-ionique, cationique ou amphotère.

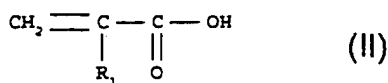
## EP 1 093 796 A1

3. Emulsion selon la revendication 2, où les polymères anioniques associatifs sont choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse.
4. Emulsion selon la revendication 3, où les polymères anioniques associatifs sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par au moins un acide carboxylique vinylique et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :

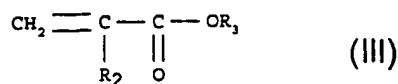


dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone.

5. Emulsion selon la revendication 4, où le motif hydrophile est constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leurs mélanges,
6. Emulsion selon la revendication 4 ou 5, où R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryle (C<sub>18</sub>).
7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, où les polymères anioniques associatifs sont choisis parmi les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyle à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant.
8. Emulsion selon la revendication 7, où le polymère anionique associatif est choisi parmi les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10).
9. Emulsion selon la revendication 2, où le polymère anionique associatif est choisi parmi les polymères anioniques comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.
10. Emulsion selon la revendication 9, où le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle, R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et où le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :



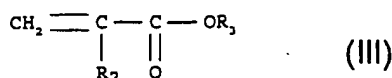
dans laquelle, R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; R<sub>3</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

11. Emulsion selon la revendication 10, où les esters d'alkyles (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés sont choisis parmi l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle et les méthacrylates correspondants.

## EP 1 093 796 A1

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, où le polymère anionique est formé à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,  
(ii) un ester de formule (III) suivante :



dans laquelle R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, (iii) et un agent réticulant.

13. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, où le polymère anionique associatif est formé à partir d'un mélange de monomères comprenant de 95 à 60% en poids d'acide acrylique, 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant,

14. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, où le polymère anionique associatif est formé à partir d'un mélange de monomères comprenant de 98 à 96% en poids d'acide acrylique, 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant.

15. Emulsion selon la revendication 2, où les polymères associatifs non-ioniques sont choisis parmi :

- (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;
- (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;
- (3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques ;
- (4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;
- (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;
- (6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse .

16. Emulsion selon la revendication 15, où les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse sont choisies parmi :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> ,
- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol.

17. Emulsion selon la revendication 15, où les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse sont choisis parmi :

- les copolymères vinylpyrrolidone / hexadécène ;
- les copolymères vinylpyrrolidone / eicosène.

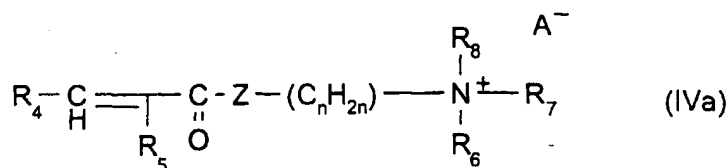
18. Emulsion selon la revendication 15, où le copolymère de méthacrylate ou d'acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomère amphiphile comportant au moins une chaîne grasse est un copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné.

19. Emulsion selon la revendication 15, où le copolymère de méthacrylate ou d'acrylate hydrophile et de monomère hydrophobe comportant au moins une chaîne grasse est un copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

## EP 1 093 796 A1

20. Emulsion selon la revendication 15, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques comportent dans leur chaîne des séquences hydrophiles polyoxyéthylénées.
21. Emulsion selon la revendication 15, les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques comportent au moins deux chaînes hydrocarbonées hydrophobes, ayant de C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub> atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile.
22. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 20 à 21, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques sont multiséquencés et de préférence tribloc.
23. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques sont en greffons ou en étoile.
24. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques sont choisis parmi des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés.
25. Emulsion selon la revendication 2, où les polymères associatifs cationiques sont choisis parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés.
26. Emulsion selon la revendication 25, où les dérivés de cellulose quaternisée sont choisis parmi :
  - les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, de préférence choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone ; ou des mélanges de ceux-ci,
  - les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone ; ou des mélanges de ceux-ci.
27. Emulsion selon la revendication 25, où les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent des groupements hydrophobes du type stéareth-20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné(20)).
28. Emulsion selon la revendication 2, où les polymères amphotères associatifs sont choisis parmi les polymères amphotères réticulés ou non réticulés, branchés ou non branchés, susceptibles d'être obtenus par la copolymérisation

1) d'au moins un monomère de formule (IVa) ou (IVb):



## EP 1 093 796 A1

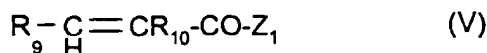
atomes de carbone,

Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,

n est un nombre entier de 2 à 5,

A<sup>-</sup> est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

2) d'au moins un monomère de formule (V) :



dans laquelle R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

Z<sub>1</sub> représente un groupe OH ou un groupe NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H;

3) d'au moins un monomère de formule (VI) :



dans laquelle R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et R<sub>11</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone;

4) éventuellement au moins un agent de réticulation ou de branchement ; l'un au moins des monomères de formule (IVa), (IVb) ou (VI) comportant au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone et lesdits composés des monomères de formule (IVa), (IVb), (V) et (VI) pouvant être quaternisés par exemple par un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un sulfate de dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

29. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une émulsion simple huile-dans-eau, d'une émulsion simple eau-dans-huile ou d'une émulsion complexe.

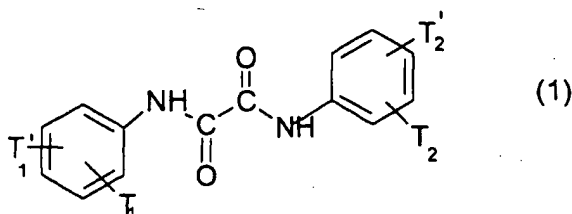
30. Emulsion selon la revendication 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une émulsion simple huile-dans-eau.

31. Emulsion selon la revendication 32, dans laquelle le ou les polymères associatifs jouent le rôle d'émulsionnant de la phase huileuse dans la phase aqueuse.

32. Emulsion selon la revendication 31, dans laquelle le ou les polymères associatifs sont présents en quantité allant de 0,1 à 20 % du poids total de la composition, de préférence en une quantité allant de 0,5 à 10 %.

33. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, où le ou les filtres UV organiques insolubles sont choisis parmi les filtres UV organiques du type oxanilide, du type triazine, du type triazole, du type amide vinylique ou du type cinnamide.

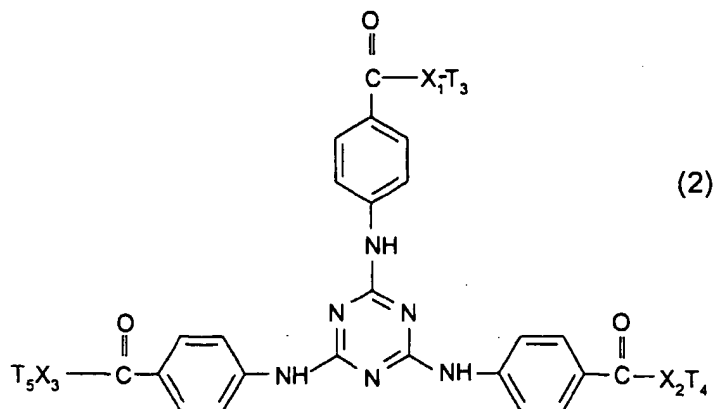
34. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV du type oxanilide, on peut citer ceux répondant à la structure :



dans laquelle T<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>', T<sub>2</sub> et T<sub>2</sub>' désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

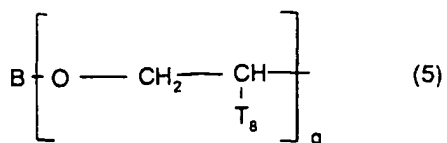
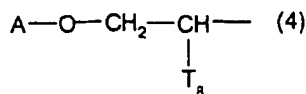
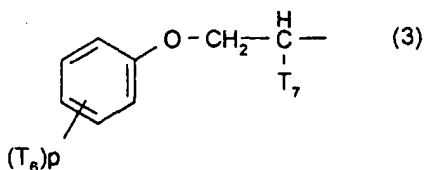
## EP 1 093 796 A1

35. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

- $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  et  $\text{X}_3$ , identiques ou différents, représentent l'oxygène ou un radical -NZ;
- les radicaux Z, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ;
- $\text{T}_3$ ,  $\text{T}_4$  et  $\text{T}_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou hydroxyalkyle ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ; un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé ; un radical de formule (3), (4) ou (5) suivantes :



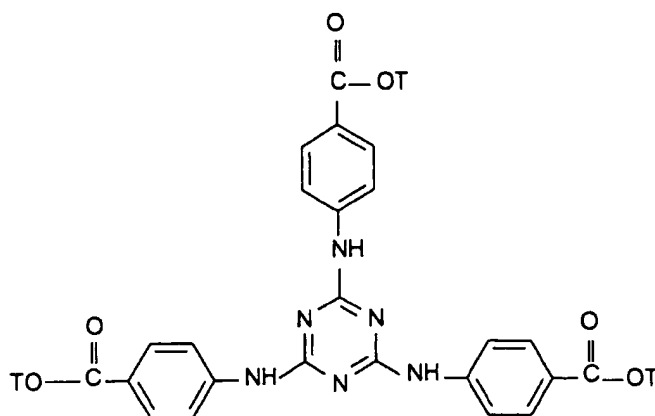
dans lesquelles :

- $\text{T}_6$  est l'hydrogène ou un radical méthyle ;
- $\text{T}_7$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$  ;

## EP 1 093 796 A1

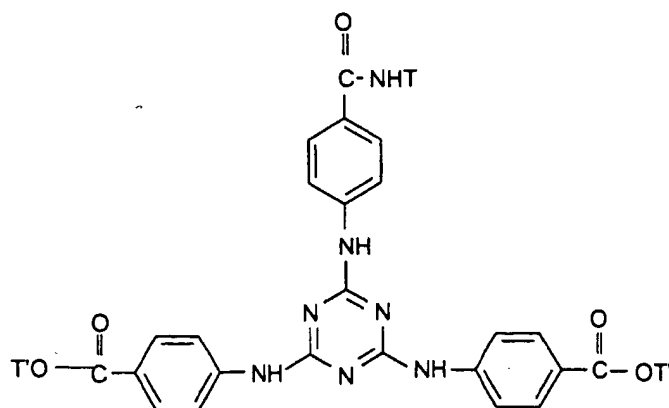
- p est un nombre entier allant de 0 à 3 ;
- q est un nombre entier allant de 1 à 10 ;
- A est un radical alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ;
- B est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- T<sub>8</sub> est l'hydrogène ou un radical méthyle.

36. Emulsion selon la revendication 35, où le filtre UV du type triazine répond à la formule suivante :



dans laquelle T désigne un radical 2-éthylhexyle ;

37. Emulsion selon la revendication 35, où le filtre UV du type triazine répond à la formule suivante :



dans laquelle T' désigne un radical 2-éthylhexyle et T désigne un radical tert-butyle.

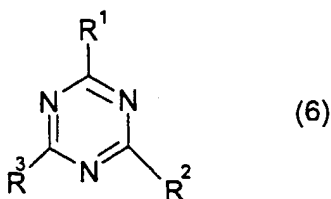
38. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmalonates et/ou phenylcyanoacrylates .

39. Emulsion selon la revendication 38, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi les composés suivants :

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α-cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

## EP 1 093 796 A1

40. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi ceux répondant à la formule suivante :



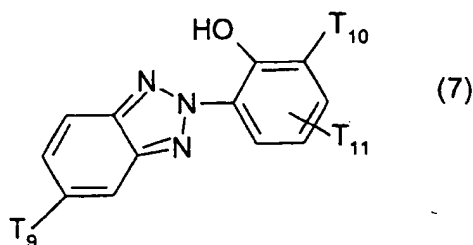
dans laquelle R¹, R², R³, indépendamment, sont phenyle, phenoxy, pyrrolo, dans lesquels les phenyle, phenoxy, pyrrolo sont éventuellement substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C₁-C₁₈alkyle ou alkoxy, C₁-C₁₈carboxyalkyle, C₅-C₈cycloalkyle, un groupe méthylidènecamphre, un groupe -(CH=CH)ₙ(CO)-OR⁴, avec R₄ soit C₁-C₁₈alkyle soit cinnamyle, et n vaut 0 ou 1.

41. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles.

42. Emulsion selon la revendication 41, où les filtres UV insolubles du type triazine sont choisis parmi

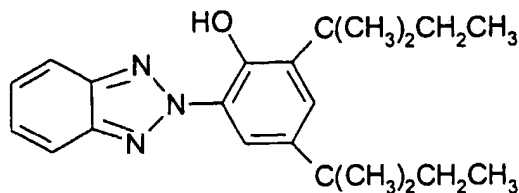
- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

43. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV organiques insolubles du type triazole répondent à la formule (7) suivante :

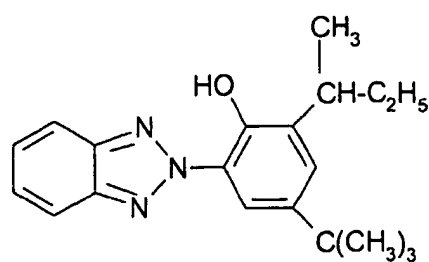
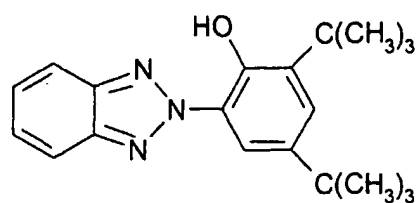
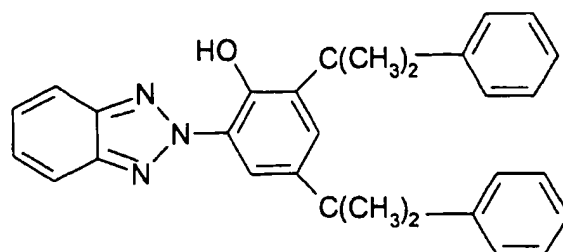


dans laquelle T₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₈ ; T₁₀ et T₁₁, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₁₈ éventuellement substitué par un phényle.

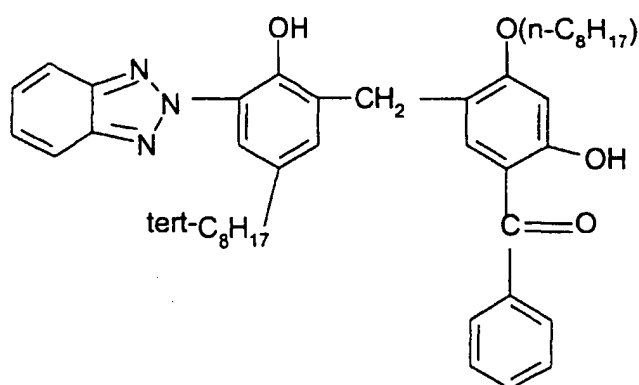
44. Emulsion selon la revendication 43, où le composé de formule (7) est choisi parmi les composés suivants :



## EP 1 093 796 A1

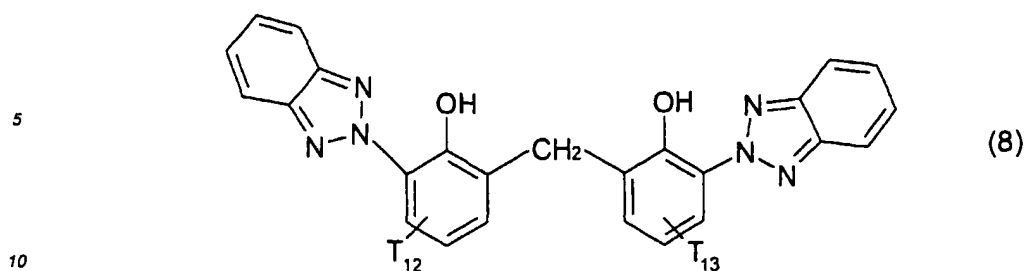


- 35 45. Emulsion selon la revendication 33, où le filtre UV insoluble est le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphenylméthane de structure :



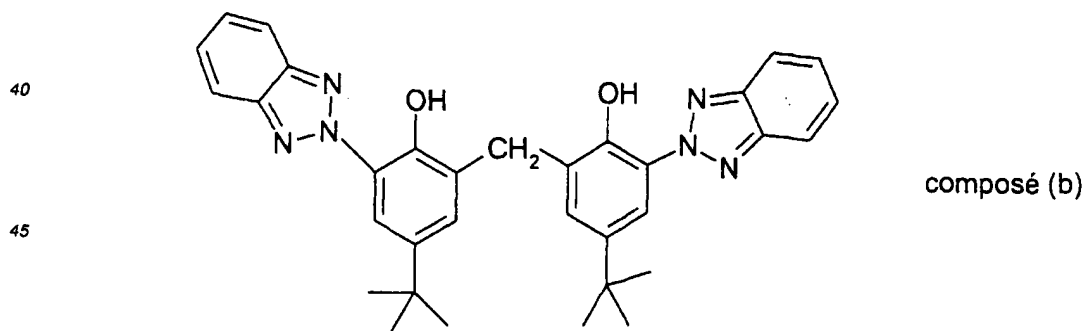
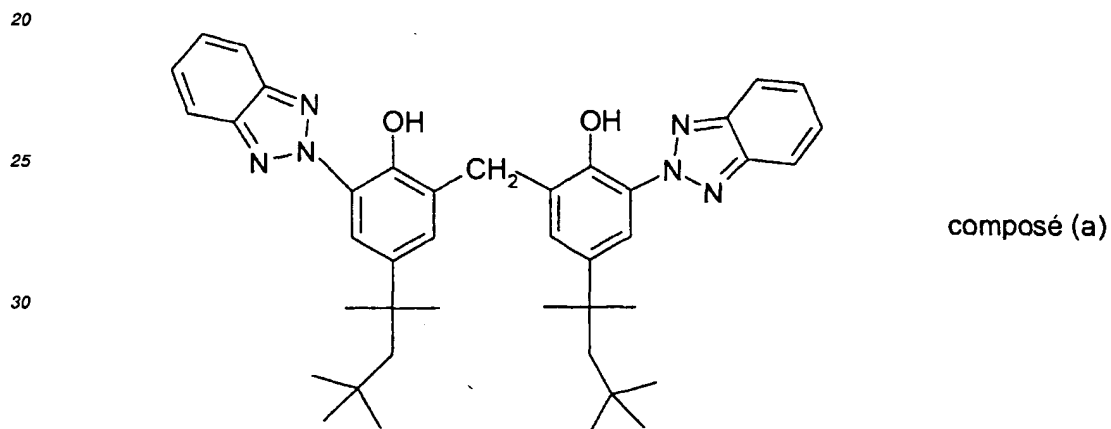
- 55 46. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV organiques du type triazole sont choisis parmi les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :

## EP 1 093 796 A1

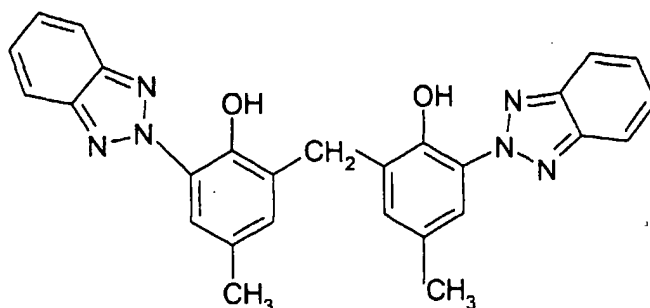


15 dans laquelle les radicaux  $T_{12}$  et  $T_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  ou un reste aryle.

20 47. Emulsion selon la revendication 46, où le composé de formule (8) est choisi dans le groupe constitué par les composés de structure suivante :

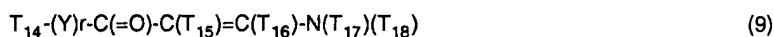


## EP 1 093 796 A1



composé (c)

48. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres organiques insolubles du type amide vinylique, répondent à la formule suivante :

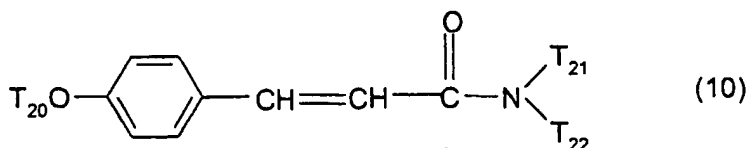


dans laquelle  $T_{14}$  est un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , de préférence en  $C_1-C_5$  ou un groupe phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en  $C_1-C_{18}$ , alcoxy en  $C_1-C_8$ , ou un groupe  $-C(=O)-OT_{19}$  où  $T_{19}$  est un alkyle en  $C_1-C_{18}$ ;  $T_{15}$ ,  $T_{16}$ ,  $T_{17}$  et  $T_{18}$  identiques ou différents désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , de préférence en  $C_1-C_5$  ou un atome d'hydrogène;  $Y$  est N ou O et  $r$  vaut 0 ou 1.

49. Emulsion selon la revendication 48, où les composés de formule (9) sont choisis parmi:

- la 4-octylamino-3-pentène-2-one ;
- l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ;
- la 3-octylamino-1-phényl-2-butène-1-one
- la 3-dodecylamino-1-phényl-2-buten-1-one.

50. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres organiques insolubles du type cinnamamide ont comme formule :

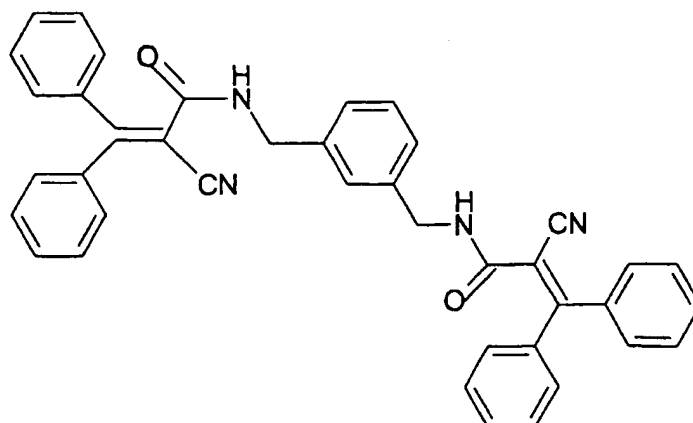


dans laquelle  $OT_{20}$  est un radical hydroxy ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , de préférence méthoxy ou éthoxy;  $T_{21}$  est hydrogène, alkyle en  $C_1-C_4$ , de préférence méthyle ou éthyle;  $T_{22}$  est un groupe  $-(CONH)s$ -phényle ou  $s$  vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en  $C_1-C_{18}$ , alcoxy en  $C_1-C_8$ , ou un groupe  $-C(=O)-OT_{23}$  où  $T_{23}$  est un alkyle en  $C_1-C_{18}$  et plus préférentiellement  $T_{23}$  est un groupe phényle, 4-méthoxyphényle ou phénylaminocarbonyle.

51. Emulsion selon la revendication 33, où le filtre UV insoluble est un dimère cinnamamide.

52. Emulsion selon la revendication 51, où le filtre UV insoluble est le composé de structure :

## EP 1 093 796 A1



53. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, où les filtres UV insolubles sont des sels de métaux polyvalents de filtres UV organiques sulfoniques ou carboxyliques.
54. Emulsion selon la revendication 33, où les filtres UV insolubles sont choisis parmi les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzimidazole ; les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique.
55. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, où les filtres UV insolubles sont des complexes de métaux polyvalents ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B .
56. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 55, où le ou les filtres UV insolubles sous forme insoluble micronisée a une taille moyenne de particule allant de 0,02 à 1,5  $\mu\text{m}$ .
57. Emulsion selon la revendication 56, où le ou les filtres UV insolubles sous forme insoluble micronisée a une taille moyenne de particule allant de 0,03 à 1,0  $\mu\text{m}$ .
58. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 57, caractérisé par le fait que le ou les filtres UV insolubles sous forme micronisée sont susceptibles d'être obtenus par un procédé de broyage du filtre organique insoluble sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif.
59. Emulsion selon la revendication 58, où le tensio-actif est choisi parmi les alkylpolyglucosides de structure  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x\text{H}$  dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$  et varie de 1,4 à 1,6.
60. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 58 à 59, caractérisé par le fait que le tensio-actif est utilisé à une concentration allant de 1 à 50% en poids par rapport au filtre UV organique insoluble dans sa forme micronisée.
61. Composition cosmétique ou dermatologique, destinée à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins dans un support cosmétiquement acceptable une émulsion telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 60.
62. Composition selon la revendication 61, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B, solubles dans l'une des phase de la composition.
63. Composition selon la revendication 62, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzimidazole ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères filtres et silicones filtres.

## EP 1 093 796 A1

64. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.
- 5 65. Composition selon la revendication 64, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.
66. Composition selon l'une quelconque des revendications 61 à 66, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.
- 10 67. Composition selon l'une quelconque des revendications 61 à 66, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants.
- 15 68. Composition selon l'une quelconque des revendications 61 à 67, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolare et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.
- 20 69. Composition selon l'une quelconque des revendications 61 à 67, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.
- 25 70. Composition selon l'une quelconque des revendications 61 à 67, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.
- 30 71. Utilisation de l'émulsion définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 60 pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.
- 35 72. Utilisation d'un polymère associatif tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication d'une émulsion cosmétique ou dermatologique photoprotectrice contenant au moins un filtre organique UV insoluble dans l'émulsion, dans le but d'augmenter la résistance à l'eau de son pouvoir filtrant (rémance à l'eau).
- 40
- 45
- 50
- 55

EP 1 093 796 A1

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 00 40 2808

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	WO 97 03643 A (CIBA SC HOLDING AG) 6 février 1997 (1997-02-06) * revendications 1-42; exemple 5 *	1	A61K7/42 A61K7/40 A61K7/02 A61K7/06
A	R. LOCHHEAD ET AL.: "Hydrophobically modified "carbopol" resins. A new route to easily prepared, storage-stable, cosmetic lotions that break upon contact with skin." SOAP/COSMETICS/CHEMICAL SPECIALTIES, vol. 63, no. 5, 1987, pages 28-33,84-85, XP000929530 * page 84 *	1	
A	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! STN; abrégé: 127: 336 467, XP002143622 * abrégé * & JP 09 255523 A (SHISEIDO CO., LTD) 30 septembre 1997 (1997-09-30)	1	
A	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! STN; abrégé: 122: 64 010, XP002143606 * abrégé * & JP 06 279252 A (NOEVIR KK) 4 octobre 1994 (1994-10-04)	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) A61K
P,X	EP 0 987 006 A (BEIERSDORF AG) 22 mars 2000 (2000-03-22) * le document en entier *	1	
A	US 5 607 664 A (J-M. ASCIONE ET AL.) 4 mars 1997 (1997-03-04) * revendications 1,12; exemples 1,2 *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18 janvier 2001	Examineur Glikman, J-F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)

EP 1 093 796 A1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 2808

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-01-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9703643 A	06-02-1997	AT 196730 T	15-10-2000
		AU 699875 B	17-12-1998
		AU 6519996 A	18-02-1997
		BR 9609538 A	23-02-1999
		CA 2227004 A	06-02-1997
		DE 69610559 D	09-11-2000
		EP 0840595 A	13-05-1998
		GB 2303549 A	26-02-1997
		JP 2000501064 T	02-02-2000
		NZ 313189 A	29-07-1999
		US 5980872 A	09-11-1999
JP 09255523 A	30-09-1997	AUCUN	
JP 06279252 A	04-10-1994	AUCUN	
EP 987006 A	22-03-2000	DE 19842788 A	23-03-2000
		JP 2000095634 A	04-04-2000
US 5607664 A	04-03-1997	FR 2720632 A	08-12-1995
		AT 143255 T	15-10-1996
		AU 676801 B	20-03-1997
		AU 2022995 A	04-01-1996
		BR 9502182 A	05-03-1996
		CA 2150773 A	04-12-1995
		CN 1114183 A	03-01-1996
		DE 69500049 D	31-10-1996
		DK 685227 T	24-02-1997
		EP 0685227 A	06-12-1995
		ES 2095175 T	01-02-1997
		GR 3022032 T	31-03-1997
		HU 73063 A, B	28-06-1996
		JP 2650874 B	10-09-1997
		JP 7330567 A	19-12-1995
		KR 168705 B	15-01-1999
		PL 308887 A	11-12-1995
		RU 2130769 C	27-05-1999
		ZA 9504010 A	17-01-1996

EPO FORM P440

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82